ポリアルキレングリコール誘導体の 合成とその応用 (第 8 報)

アルコール・ブチレンオキシド付加体硫酸エステル ナトリウム塩の合成とその界面活性

中村正夫・坂下敏春・毛利忠美・矢野 弥・木村和三郎

鈴鹿工業高等専門学校 (鈴鹿市白子町)

Studies on the Synthesis and the Applications of Polyalkylene Glycol Derivatives. VIII. Synthesis and their Surface Activities of Sodium Polyoxybutylated Alcohol Sulfates

Masao NAKAMURA, Toshiharu SAKASHITA, Tadami MÖRI,
Wataru YANO and Wasaburō KIMURA
Suzuka College of Technology
(Shirokochō, Suzuka)

The sodium polyoxybutylated ethyl and octyl sulfates, which had 1, 2, 3, 5, 7, and 10 units of butylene oxides, were prepared by adding 1, 2-butylene oxide to the corresponding alcohols, and the relation of their surface activities, such as surface tension, foaming properties, wetting power, dispersing power and emulsifying powers, and the length of oxy-butylene chain was studied.

The following conclusions were obtained.

1) Sodium polyoxybutylated ethyl sulfates having less than 3 moles of butylene oxide had little surface activities, but the products having more than 5 moles of butylene oxide had good surface activities. The surface tensions of the products having over 5 moles of butylene oxide were low, and their c.m.c. values were more than 0.25% approx. The foaming properties, except 10 mole adduct, and dispersing powers of all products were inferior. The wetting powers of 5, 7 and 10 mole adducts and emulsifying power of 10 mole adduct were superior.

2) As compared with sodium octyl sulfate, the surface tensions of sodium polyoxybutylated octyl sulfates were lower in the low concentration, and their c.m.c. values were also lower. The foaming properties and emulsifying powers of the products having over 5 moles of butylene oxide were excellent. The products having 5 and 7 moles of butylene oxide had good wetting power. All products had poor dispersing power.

1 緒 言

脂肪族アルコールのポリアルキレングリコール誘導体の界面活性については、非イオン型界面活性剤をはじめ多くの報告がある。高級アルコールのブチレンオキシドの低 mol (1, 2 mol) 付加体を硫酸エステル塩とした陰イオン型界面活性剤については、Stirton¹⁾らの報告がある。著者らは本研究第 6 報²⁾ においてラウリルアルコー

ルを用い、高級アルコールへのブチレンオキシドの付加反応について反応条件を検討し、また最適条件にてラウリルアルコール・ブチレンオキシド各種付加体 (1~15 mol) の硫酸エステルナトリウム塩を合成し、その界面活性を測定して、ブチレンオキシド付加 mol 数の影響を検討し、すぐれた界面活性剤であることを認め報告した。

本報においては、低級、中級脂肪族アルコールを用

い、ブチレンオキシド各種付加 mol 体 (1~10 mol) を合成し、それに親水基として硫酸基を導入して硫酸エステル塩とし、それらの界面活性 (表面張力, 起ホウ性, 浸透力, 乳化力, 分散力) を測定し、ブチレンオキシド付加 mol 数の影響について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

本研究には次の各種試薬を使用した。

オクチルアルコール：市販一級品を蒸留して bp 192.5~193°C の留分を用いた。水酸基価 322.0 (理論値 325.7)。

エチルアルコール：市販一級品を生石灰を加えて蒸留後、さらに金属ナトリウムを少量加えて再蒸留した。bp 78.0°C。

1,2-ブチレンオキシド：市販一級品を蒸留して bp 63.5°C の留分を用いた。

水酸化ナトリウム：市販一級品

クロルスルホン酸：市販一級品 (純度 90%)

四塩化炭素：市販一級品

エチルアルコール (溶剤)：市販一級品

2.2 ブチレンオキシド付加体の合成

2.2.1 エチルアルコール・ブチレンオキシド付加体

エチルアルコールの 1,2-ブチレンオキシド (以下 BO と略記する) 各種付加 mol 体の合成は、本研究第 1 報³⁾ の高級アルコールへのプロピレンオキシド付加反応と同じ反応装置を用いて行なった。反応条件は、触媒として 3 wt% の水酸化ナトリウムを用い、反応温度 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ にて 1 mol 付加体を合成、1 mol 付加体を蒸留し (bp 147°C)、これをもとにして反応温度 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ にてさらに BO を滴下して、2~5 mol 付加体を合成した。またこの反応条件では 7 mol 以上の付加は困難となるので、 $145 \pm 2^\circ\text{C}$ にて 7 mol 以上の高 mol 付加体を合成した。

2.2.2 オクチルアルコール・ブチレンオキシド付加体

オクチルアルコールへの BO の付加反応も、上記エチルアルコールの場合と同じ反応装置を用い、触媒として 3 wt% の水酸化ナトリウム、反応温度 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ にて行なった。

2.3 ブチレンオキシド付加体の硫酸化

反応装置および方法は、本研究第 6 報³⁾ と同様にして行なった。合成したアルコール・ブチレンオキシド付加体硫酸エステルナトリウム塩の純度は 95% 前後であった。

2.4 界面活性の測定

界面活性として、表面張力, 起ホウ性, 浸透力, 分散力, 乳化力を測定した。測定方法および装置は前報²⁾ と同様である。

3 結果および考察

3.1 界面活性

エチルアルコール・BO 各種付加体およびオクチルアルコール・BO 各種付加体の硫酸エステルナトリウム塩水溶液の界面活性を測定し、BO 付加 mol 数の影響について検討した。

3.1.1 表面張力

デュヌイ氏表面張力計を用いて 25°C にて測定した。エチルアルコール・BO 付加体硫酸エステルナトリウムの表面張力を Fig.-1 に示す。

Fig.-1 Surface tensions of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol ethyl sulfates (25°C).

1~3 mol の低 mol 付加体は同じような傾向を示し、高濃度になるに従い表面張力は低下するが、表面張力低下能は小さい。また cmc も明確ではない。5 mol 以上の付加体の表面張力は低濃度においてもかなり低下し、また cmc も明確になり、その値は 0.25~0.5% であって、cmc 以上の濃度での表面張力は 35~37 dyne/cm とかなり低い値を示した。

オクチルアルコール・BO 付加体硫酸エステルナトリウムの表面張力を Fig.-2 に示す。

BO 付加体の表面張力は、BO を付加しないオクチルアルコール硫酸エステルナトリウムと比較して、0.1% 以下の低濃度では非常に低下するが 0.5% 以上の高濃度では付加しないものの方が小さい。BO 付加体の中では 3 mol 付加体が各濃度とも最も低い表面張力を示した。5 mol 以上の付加体は逆に BO 付加 mol 数の増加に従いわずかずつではあるが大になる。1, 2 mol 付加体はこれよりさらに表面張力は大きくなり、その傾向は低濃

Fig.-2 Surface tensions of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol octyl sulfates (25°C).

度で著しい。オクチル硫酸ナトリウムの cmc はほぼ 0.7% であり、BO 付加体の cmc はこれよりも低濃度側に移行するがあまり明確な値は得られない。

3.1.2 起ホウ性

半微量改良 TK 法⁴⁾により、起ホウ性および 5 min 後のホウマツ安定性を測定した。

エタノール・ブチレンオキシド付加体硫酸エステルナトリウムの場合を Fig.-3 に示す。

Fig.-3 Foaming properties of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol ethyl sulfates (25°C).

1~3 mol 付加体は、まったく起ホウ性は見られない。5 mol 以上の高 mol 付加体になると、やや起ホウ性が現われるが、5 mol, 7 mol 付加体は、0.1% 以上の濃度でもアワ容量 20~30 ml と小さい。10 mol 付加体は、高濃度になると起ホウ性が大きくなるが、それでも

アワ容量 100 ml 以下であって起ホウ性は小さい。また、すべての付加 mol 体ともにホウマツ安定性は非常に小さく、アワは 5 min 後には完全に消失した。

オクチルアルコール・ブチレンオキシド付加体の場合を Fig.-4 に示す。

BO を付加しないものは、高濃度でアワ容量 50 ml 前後の起ホウ性を示す。BO を付加したものは、1~3 mol 付加体は、アワ容量 10~25 ml と付加しないものより起ホウ性が小さい。5 mol 以上の高 mol 付加体は、BO を付加しないものより起ホウ性が大きくなり、0.5% では付加 mol 数の増加に従い起ホウ性が増している。しかし、最高の 10 mol 付加体でもアワ容量は 100 ml にすぎない。またホウマツ安定性は非常に小さく、5 min 後にはすべてアワは消失した。

Fig.-4 Foaming properties of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol octyl sulfates (25°C).

3.1.3 浸透力

半微量強制ジスク沈降法⁵⁾により測定したエタノール・ブチレンオキシド付加体の場合を Fig.-5 に示す。

1~3 mol 付加体は、ともに浸透力は非常に小さく、0.5% 溶液においても浸透時間は 1 hr を越える。5 mol 以上の付加体は BO の付加 mol 数の増加とともに良好な浸透力を示すようになり、0.5% 濃度で 5 mol, 7 mol 付加体は約 25 sec, 10 mol 付加体は 7 sec であった。

オクチルアルコール・ブチレンオキシド付加体の場合を Fig.-6 に示す。

BO を付加しないものは、0.5% では 40 sec と良好な浸透力を示すが、濃度の減少とともに急激に低下し、0.25% 以下では非常に小さい。しかし、BO を付加することにより、低濃度でも良好な浸透力を示すようになる。5 mol, 7 mol 付加体が各濃度においてよい浸透力を示し、0.5% 濃度ではそれぞれ 5 sec と 7 sec, 0.1%

Fig.-5 Wetting powers of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol ethyl sulfates (25°C).

Fig.-6 Wetting powers of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol octyl sulfates (25°C).

濃度でそれぞれ 90 sec と 130 sec であった。10 mol 付加体ではかえって浸透力は減少する。

3・1・4 分散力

カーボンブラックを用いて、難波⁶⁾らの方法で行なった。

エチルアルコール・ブチレンオキシド付加体は、合成した BO 各種付加体の 0.1, 0.25, 0.5% の各濃度について分散力を測定したが、いずれも反射率低下度は 10~15% 前後であり、分散力は非常に小さい。

オクチルアルコール・ブチレンオキシド付加体も合成した各製品について分散力を測定したが、反射率低下度はいずれも 20% 以下で、最高値を示した 7 mol 付加体の 0.5% 溶液でも 23% であって、全般的に分散力は小さい。

3・1・5 乳化力

燈油を用いて行なった濃度 0.1% におけるエチルアルコール・ブチレンオキシド付加体の乳化層の経時変化を Fig.-7 に示す。

Fig.-7 Emulsifying powers of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol ethyl sulfates with kerosene (conc. 0.1%, 25°C).

1~3 mol の低 mol 付加体は、振とう直後は乳化層が存在するが、乳化層保持力は小さく、すぐに乳化層はなくなる。5 mol, 7 mol 付加体は 2 hr 放置後、乳化層約 0.5~1.0 ml とあまりよい乳化力ではない。10 mol 付加体は 2 hr 後も乳化層 5.4 ml とすぐれた乳化力を示した。

オクチルアルコール・ブチレンオキシド付加体の場合を Fig.-8 に示した。

BO を付加しないものおよび 1~3 mol の低 mol 付加体は乳化力は小さく、振とう直後は乳化層があるが、数分後にはまったく消失してしまう。5 mol 以上の高

Fig.-8 Emulsifying powers of the aq. solution of sodium polybutyleneglycol octyl sulfates with kerosene (conc. 0.1%, 25°C).

mol 付加体はほぼ似たような乳化力を示し、2 hr 放置後の乳化層は 1.8~2.5 ml であった。

以上のように、エタノール・BO 付加体硫酸ナトリウムは、BO 3 mol 以下の付加体ではほとんど界面活性を示さないが、5 mol 以上の付加体では界面活性は増し、表面張力、浸透力のすぐれた界面活性剤である。またオクタノール・BO 付加体硫酸ナトリウムは、オクチル硫酸ナトリウムより一般に界面活性がすぐれ、表面張力、浸透力のすぐれた界面活性剤である。

本研究は、昭和 45 年 10 月、化学関係学協会秋季連合大会（名古屋）において発表した。

（昭和 46 年 7 月 16 日受理）

文 献

- 1) A.J. Stirton *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 603 (1966)
- 2) 中村, 矢野, 木村, 油化学, **20**, 169 (1971)
- 3) 松田, 宮下, 矢野, 木村, 油化学, **18**, 80 (1969)
- 4) 矢野, 木村, 油化学, **11**, 138 (1962)
- 5) 矢野, 伊佐次, 木村, 油化学, **11**, 183 (1962)
- 6) 難波, 林, 瀧沢, 油化学, **4**, 239 (1955)

書 評

英和・独和塗料塗装用語集

植木憲二	理工出版社発行
吉田豊彦 共著	B 6 判 274 頁
太田恵三	定 価 1500 円

塗料関係には特殊な用語が多く、学識豊かなこの著者らにより本書が完成される必然性があったように感じる。

この用語集は、植木、吉田による英和用語集（約 3 400 収録）と太田による独和用語集（約 5 600 収録）の 2 編に分かれている。英和用語集は、塗料技術に範囲がしぼられているが、塗料の原料から規格名に至るまで、きわめて豊富な内容になっている。独和用語集の方は、収録範囲が広く、重要な化学用語も含まれており、一つの用語にもいくつかの訳語が併記されているので使いやすい。塗料関係には *Farbe und Lack* や *Fette-Seifen Anstrichmittel* のように権威あるドイツ雑誌があり、苦労して読んでいるので、これは大変ありがたい存在になりそうである。（菅谷一郎）